

POWERED BY **Dialog**

Oxygen-deficient refractory oxide(s) with good catalytic properties under fluctuating conditions - comprising mixed cerium zirconium rare earth oxide(s), for purifying exhaust gases

Patent Assignee: DAIHATSU MOTOR CO LTD

Inventors: TANAKA H; YAMAMOTO M

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
DE 19644276	A1	19970703	DE 1044276	A	19961024	199732	B
JP 9175822	A	19970708	JP 95339734	A	19951226	199737	
JP 9175823	A	19970708	JP 95339733	A	19951226	199737	
US 5837642	A	19981117	US 96734074	A	19961021	199902	
JP 2840054	B2	19981224	JP 95339733	A	19951226	199905	

Priority Applications (Number Kind Date): JP 95339734 A (19951226); JP 95339733 A (19951226)

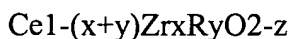
Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
DE 19644276	A1		9	C01G-025/00	
JP 9175822	A		7	C01G-025/00	
JP 9175823	A		8	C01G-025/00	
JP 2840054	B2		8	C01G-025/00	Previous Publ. patent JP 9175823
US 5837642	A			B01J-023/00	

Abstract:

DE 19644276 A

Refractory mixed oxides of cerium, zirconium and a rare earth metal of formula (I) are new;



in which R is a rare earth metal;

z is an oxygen deficiency;

x is 0.15-0.70;

y is 0.05-0.25; and

(x + y) is 0.20-0.95.

USE - The oxide is used as a catalyst for purifying exhaust gases (claimed), e.g. from vehicle engines.

ADVANTAGE - The composition allows efficient removal of carbon monoxide, hydrocarbon species and nitrogen oxides from exhaust gases. Catalysts containing (I) and a noble metal give good results at high temperature in an oxidising-reducing atmosphere of fluctuating composition.

Dwg.0/1

Derwent World Patents Index

© 2002 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 11365359

19 BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift

10 DE 196 44 276 A 1

51 Int. Cl.⁶:

C 01 G 25/00

B 01 D 53/94

B 01 J 23/63

// (B 01 J 23/63,
101:50)

21 Aktenzeichen: 196 44 276.1

22 Anmeldetag: 24. 10. 96

43 Offenlegungstag: 3. 7. 97

2

DE 196 44 276 A 1

30 Unionspriorität: 32 33 31

26.12.95 JP 7-339733

26.12.95 JP 7-339734

71 Anmelder:

Daihatsu Motor Co., Ltd., Ikeda, Osaka, JP

74 Vertreter:

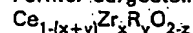
Barz, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat., Pat.-Anw., 80803
München

72 Erfinder:

Tanaka, Hirohisa, Shiga, JP; Yamamoto, Mari,
Shiga, JP

54 Wärmebeständiges Oxid

57 Bereitgestellt wird ein wärmebeständiges Oxid, das unter einer fluktuierenden Oxidations-Reduktions-Atmosphäre von hoher Temperatur unabhängig von der Verminderung seiner spezifischen Oberfläche eine ausgezeichnete Sauerstoff-Speicherkapazität zeigt und durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:



worin R ein Seltenerdmetall darstellt, z einen Sauerstoffmangel ausdrückt, x im Bereich von 0,15 bis 0,70 liegt, y im Bereich von 0,05 bis 0,25 liegt und (x+y) im Bereich von 0,20 bis 0,95 liegt.

DE 196 44 276 A 1

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Kompositoxid, das als Katalysator für die effiziente Entfernung von Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoff-Spezies (HC) und Stickstoffoxiden (NO_x) aus Auspuffgasen von Kraftfahrzeugmotoren oder dergleichen eingesetzt wird.

Bezüglich Katalysatoren für die Reinigung von Auspuffgasen ist die Entwicklung von Dreiwege-Katalysatoren, die gleichzeitig Kohlenmonoxid (CO), Kohlenwasserstoff-Spezies (HC) und Stickstoffoxide (NO_x) aus Automobil-Abgasen entfernen können, gefördert worden und ein Dreiwege-Katalysator, der ein Edelmetall wie beispielsweise Platin, Palladium oder Rhodium als aktives Material enthält, ist im Stand der Technik wohl bekannt.

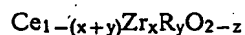
Um die Aktivität eines derartigen Dreiwege-Katalysators zu verbessern, wird die Funktion (Sauerstoff-Speicherkapazität) von Ceroxid (CeO₂), das Sauerstoff in einer Gasphase okkludieren oder freisetzen kann, besonders erwähnt, und eine Gasphasen-Atmosphäre bei der Oxidationsreaktion von CO und HC und der Reduktionsreaktion von NO_x wird zwecks Verbesserung der Reinigungseffizienz durch Zugabe von Ceroxid zum Dreiwege-Katalysator eingestellt. Beispielsweise offenbaren die japanischen Patente Nr. 58-20307 (1983) und 59-41775 (1984) und die japanische Offenlegungsschrift Nr. 59-90695 (1984) Verfahren unter Verwendung von Ceroxid.

In der Praxis wird der Katalysator zur Reinigung von Auspuffgasen jedoch möglicherweise unter einer hohen Temperatur, die 800°C übersteigt, eingesetzt. Unter einer solch hohen Temperatur wächst das Ceroxid jedoch zu Körnern zusammen (sintert) und seine spezifische Oberfläche vermindert sich, derart, daß das Reinigungsverhalten des Katalysators auf Grund der Verminderung der Sauerstoff-Speicherkapazität auf der Ceroxid-Oberfläche in nachteiliger Weise verschlechtert wird.

Deshalb ist ein Verfahren zur Unterdrückung eines derartigen Kornwachstums von Ceroxid durch Zusatz von Zirkonium oder Lanthan vorgeschlagen worden (siehe japanische Offenlegungsschriften Nr. 61-262521 (1986) oder 262522 (1986)). In diesem Fall verliert das Ceroxid jedoch auf Grund einer Abtrennung von Zirkonium auf den Ceroxid-Körnern seine ursprüngliche Eigenschaften. Somit ist dieses Verfahren bei einer hohen Temperatur ziemlich unpraktisch.

Demgemäß ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung die Bereitstellung eines wärmebeständigen Oxids mit der optimalen Zusammensetzung, das die ursprünglich im Ceroxid bereitgestellte Sauerstoff-Speicherkapazität unabhängig von der Verminderung der spezifischen Oberfläche desselben unter hoher Temperatur zeigen kann.

Die vorliegende Erfindung ist auf ein wärmebeständiges Oxid gerichtet, das durch die folgende allgemeine Formel dargestellt wird:



worin R für ein Seltenerdmetall steht, z einen Sauerstoffmangel ausdrückt, x im Bereich von 0,15 bis 0,70 liegt, y im Bereich von 0,05 bis 0,25 liegt und die Summe (x+y) im Bereich von 0,20 bis 0,95 liegt.

Das erfindungsgemäße wärmebeständige Oxid zeigt eine ausgezeichnete Sauerstoff-Speicherkapazität, un-

abhängig von der Verminderung seiner spezifischen Oberfläche, selbst unter einer 800°C übersteigenden hohen Temperatur, und kann vorzugsweise als Promotor für die Reinigung von Auspuffgasen mit einer fluktuierenden Gaszusammensetzung in einer Gasphasen-Atmosphäre unter hoher Temperatur eingesetzt werden. Wenn eine weitere katalytisch aktive Komponente wie beispielsweise ein Edelmetall enthalten ist, kann das wärmebeständige Oxid auf Grund der Kombination der Sauerstoff-Speicherkapazität von Ceroxid und der ausgezeichneten katalytischen Aktivität des Edelmetalls als solches weiter vorzugsweise als Dreiwege-Katalysator für die Reinigung von Auspuffgasen verwendet werden.

Wenn in der obigen allgemeinen Formel der Wert von x 0,40 bis 0,70 beträgt, der Wert von y 0,15 bis 0,25 beträgt und die Summe (x+y) im Bereich von 0,55 bis 0,95 liegt, ist die Verminderung der katalytischen Aktivität extrem gering und das wärmebeständige Oxid kann selbst unter einer fluktuierenden Oxidations-Reduktions-Atmosphäre mit einer hohen Temperatur von etwa 1000°C eine Sauerstoff-Speicherkapazität beibehalten, die im wesentlichen derjenigen im Anfangsstadium des Einsatzes äquivalent ist.

Die obigen und andere Ziele, Merkmale, Aspekte und Vorteile der vorliegenden Erfindung werden aus der folgenden detaillierten Beschreibung der vorliegenden Erfindung noch offensichtlicher.

Beispiele für das Seltenerdmetall R, das zur Bildung von mindestens einem Teil des erfindungsgemäßen wärmebeständigen Oxids als Kompositoxid und/oder als feste Lösung geeignet ist, sind Yttrium, Scandium, Lanthan, Praseodym, Neodym, Promethium, Samarium, Europium, Gadolinium, Terbium, Dysprosium, Holmium, Erbium, Thulium, Ytterbium und Lutetium und vorzugsweise wird Yttrium (Y), das ohne weiteres ein Kompositoxid und/oder eine feste Lösung bilden kann, eingesetzt. Ein derartiges Seltenerdmetall R kann einzeln eingesetzt werden oder zwei oder mehr Seltenerdmetalle R können miteinander kombiniert werden.

Der Anteil an Seltenerdmetall R, der durch y dargestellt wird, liegt im Bereich von 0,05 bis 0,25. Die Stabilität des wärmebeständigen Oxids wird unter hoher Temperatur beeinträchtigt, wenn der Wert von y weniger als 0,05 beträgt, während das Seltenerdmetall R möglicherweise eine andere Verbindung bildet, wenn der Wert von y 0,25 übersteigt.

Andererseits liegt der durch x dargestellte Anteil von Zirkonium (Zr) im Bereich von 0,15 bis 0,70. Wenn der Wert von x unter 0,15 liegt, kann das Kornwachstum von Ceroxid nicht effektiv unterdrückt werden, während bei einem Wert von x über 0,70 Zirkonium möglicherweise eine andere Verbindung bildet.

Weiter liegt die Summe (x+y) im Bereich von 0,20 bis 0,95. Wenn dieser Wert 0,20 unterschreitet oder 0,95 übersteigt, kann das Ceroxid unter hoher Temperatur keine Sauerstoff-Speicherkapazität zeigen.

Somit beträgt der Anteil an Cer (Ce) $1 - (x+y)$, der Wert, der durch Subtraktion der Anteile x und y von Zirkonium (Zr) und Seltenerdmetall R erhalten wird.

Weiter gibt z, das den Sauerstoffmangel darstellt, den Anteil an Löchern in einer Fluorit-Kristallgitterstruktur, die von einem Oxid von Cer, Zirkonium und einem Seltenerdmetall im allgemeinen gebildet wird, an.

Wenn der von y dargestellte Anteil an Seltenerdmetall R vorzugsweise im Bereich von 0,15 bis 0,25, bevorzugter im Bereich von 0,20 bis 0,25, eingestellt wird, der durch x dargestellte Anteil an Zirkonium (Zr) vorzugsweise im Bereich von 0,40 bis 0,70, b bevorzugter im Be-

reich von 0,60 bis 0,70, eingestellt wird und der Wert $(x+y)$ vorzugsweise im Bereich von 0,55 bis 0,95, bevorzugter im Bereich von 0,80 bis 0,85, eingestellt wird, weist das erhaltene wärmebeständige Oxid weiter selbst unter einer fluktuierenden Oxidations-Reduktions-Atmosphäre mit einer hohen Temperatur von etwa 1000°C eine extrem geringe Verminderung der katalytischen Aktivität auf und kann eine Sauerstoff-Speicherkapazität beibehalten, die im wesentlichen derjenigen im Anfangsstadium des Einsatzes äquivalent ist.

Das erfindungsgemäße wärmebeständige Oxid kann durch ein wohl bekanntes Verfahren hergestellt werden. Beispielsweise wird zwecks Bildung einer Aufschlammung Wasser zu Ceroxid-Pulver gegeben und eine wäßrige Lösung, die durch Mischen eines Zirkoniumsalzes und eines Seltenerdmetallsalzes miteinander in einem vorgeschriebenen stöchiometrischen Verhältnis gebildet wird, wird der Aufschlammung zugesetzt. Die Mischung wird ausreichend gerührt und daraufhin oxidiert, um das erfindungsgemäße wärmebeständige Oxid zu erhalten.

Obwohl das Ceroxid-Pulver aus beliebigen handelsüblichen Produkten hergestellt werden kann, wird vorzugsweise ein Pulver mit einer großen spezifischen Oberfläche eingesetzt, um die Sauerstoff-Speicherkapazität zu erhöhen, vorzugsweise ein Pulver mit Kristallkorngrößen von nicht mehr als 0,1 µm. Im allgemeinen werden 10 bis 50 Gewichtsteile Wasser zu 1 Gewichtsteil eines derartigen Ceroxid-Pulvers gegeben, um eine Aufschlammung herzustellen.

Beispiele für das Zirkoniumsalz und das Seltenerdmetallsalz sind anorganische Salze wie beispielsweise Sulfate, Nitrate, Hydrochloride und Phosphate und organische Salze wie beispielsweise Acetate und Oxalate, wobei Nitrate bevorzugt eingesetzt werden. Das Zirkoniumsalz und das Seltenerdmetallsalz werden üblicherweise in 0,1 bis 10 Gewichtsteilen Wasser bezogen auf 1 Gewichtsteil eines jeden Salzes in dem oben angegebenen Bereich der erfindungsgemäß vorgeschriebenen Atomverhältnisse gelöst, um eine wäßrige Mischlösung herzustellen.

Diese wäßrige Mischlösung wird der obigen Aufschlammung zugesetzt und ausreichend gerührt/gemischt, um anschließend oxidiert zu werden. Diese Oxidation wird durchgeführt, indem man die Mischung unter vermindertem Druck mit einem Vakuumtrockner oder dergleichen trocknet, worauf man die Mischung etwa 1 bis 48 Stunden lang bei etwa 50 bis 200°C trocknet, um eine trockene Substanz zu erhalten, und die erhaltene trockene Substanz bei etwa 350 bis 1000°C, vorzugsweise etwa 400 bis 700°C, 1 bis 12 Stunden, vorzugsweise etwa 2 bis 4 Stunden lang glüht (brennt). Dieses Glühen wird vorzugsweise so durchgeführt, daß mindestens ein Teil des wärmebeständigen Oxids ein Kompositoxid und/oder eine feste Lösung bildet, wodurch die Wärmebeständigkeit des wärmebeständigen Oxids verbessert wird. Bevorzugte Glühbedingungen zur Bildung des Kompositoxids und/oder der festen Lösung werden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und dem Verhältnis des wärmebeständigen Oxids geeignet festgelegt.

Das erfindungsgemäße wärmebeständige Oxid kann alternativ erhalten werden durch Herstellen einer Lösung von Cer, Zirkonium und ein Seltenerdmetall in einem vorgeschriebenen stöchiometrischen Verhältnis enthaltenden Salzen, Zugabe einer wäßrigen alkalischen Lösung zu dieser Lösung, um die Cer, Zirkonium und das Seltenerdmetall enthaltenden Salze gemeinsam aus-

zufallen, und anschließende Oxidation des Copräzipitats, oder durch Herstellen einer gemischten Alkoholat-Lösung, die Cer, Zirkonium und ein Seltenerdmetall enthält, Zugabe von entionisiertem Wasser zu der gemischten Alkoholat-Lösung zwecks Copräzipitation oder Hydrolyse derselben und Oxidation des Copräzipitats oder des Hydrolysats.

In diesem Fall können die eingesetzten Salze aus einem Cersalz und den oben als Beispiele für das Zirkoniumsalz und das Seltenerdmetallsalz angegebenen Salzen hergestellt werden, während die wäßrige alkalische Lösung aus einer wäßrigen Lösung eines Alkalimetallsalzes von Natrium oder Kalium oder Ammoniak oder einem geeigneten wohl bekannten Puffer hergestellt werden kann. Nach Zugabe dieser wäßrigen alkalischen Lösung weist die Lösung vorzugsweise einen pH-Wert von 8 bis 11 auf.

Andererseits wird die gemischte Alkoholat-Lösung vorzugsweise aus dem Methanolat, Ethanolat, Propanolat, Butanolat von Cer, Zirkonium und dem Seltenerdmetall oder einem Ethylenoxid-Addukt davon hergestellt, wobei vorzugsweise das Butanolat eingesetzt wird.

Wenn das erhaltene Copräzipitat oder Hydrolysat oxidiert wird, wird das Copräzipitat oder das Hydrolysat filtriert/gewaschen und daraufhin vorzugsweise bei etwa 50 bis 200°C etwa 1 bis 48 Stunden lang getrocknet, um eine trockene Substanz zu erhalten, worauf die erhaltene trockene Substanz bei etwa 350 bis 1000°C, vorzugsweise 400 bis 700°C, etwa 1 bis 12 Stunden, vorzugsweise etwa 2 bis 4 Stunden lang geglüht (gebrannt) wird. Dieses Glühen wird vorzugsweise so durchgeführt, daß zumindest ein Teil des wärmebeständigen Oxids ein Kompositoxid und/oder eine feste Lösung bildet, wodurch die Wärmebeständigkeit des wärmebeständigen Oxids verbessert wird. Bevorzugte Glühbedingungen zur Bildung des Kompositoxids und/oder der festen Lösung werden in Abhängigkeit von der Zusammensetzung und dem Verhältnis des wärmebeständigen Oxids geeignet festgelegt.

Dem beispielsweise auf die obige Art und Weise erhaltenen erfindungsgemäßen wärmebeständigen Oxid kann zwecks Bereitstellung von katalytischer Aktivität weiter ein Edelmetall zugesetzt werden.

Das Edelmetall kann aus den Elementen der Platingruppe, die aus Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Osmium (Os), Iridium (Ir) und Platin (Pt) besteht, ausgewählt werden, obwohl Platin (Pt), Rhodium (Rh) oder Palladium (Pd) für die Bildung eines Dreiwege-Katalysators zur Reinigung von Auspuffgasen bevorzugt werden und Platin (Pt) besonders bevorzugt eingesetzt wird. Das Edelmetall ist vorzugsweise in Mengen von 0,01 bis 10 Gewichtsteilen, vorzugsweise 0,05 bis 2 Gewichtsteilen, pro 100 Gewichtsteile wärmebeständiges Oxid anwesend.

Das Edelmetall kann durch irgendein wohl bekanntes Verfahren in das wärmebeständige Oxid eingeführt werden. Beispielsweise wird eine Lösung eines das Edelmetall enthaltenden Salzes hergestellt, um das wärmebeständige Oxid mit dieser Lösung zu imprägnieren. In diesem Fall kann die Salzlösung aus irgendeinem der obigen Salze hergestellt werden, obwohl in der Praxis normalerweise eine wäßrige Nitrat-Lösung, eine Dinitrodiamminnitrat-Lösung oder eine wäßrige Chlorid-Lösung eingesetzt werden. Die Salzlösung enthält üblicherweise etwa 1 bis 20 Gewichtsprozent des Edelmetallsalzes und wird nach der Imprägnierung vorzugsweise 1 bis 48 Stunden bei vorzugsweise etwa 50 bis 200°C

getrocknet und weiter für etwa 1 bis 12 Stunden bei etwa 350 bis 1000° gegläht und getragen.

In einem weiteren Verfahren wird eine Lösung eines Edelmetallsalzes auf der Stufe der Copräzipitation oder Hydrolyse der Salzlösung, die Cer, Zirkonium und das Seltenerdmetall enthält, oder der gemischten Alkoholat-Lösung in dem obigen Verfahren zur Herstellung des wärmebeständigen Oxids zugesetzt, so daß das Edelmetallsalz mit den entsprechenden Komponenten des wärmebeständigen Oxids zusammen ausgefällt wird, worauf eine Oxidation durchgeführt wird. In diesem Verfahren wird das Edelmetall weiter homogen in dem wärmebeständigen Oxid dispergiert, wodurch eine effektive katalytische Aktivität erzielt werden kann. Die in diesem Fall eingesetzte Edelmetalllösung kann aus den obigen Salzlösungen ausgewählt werden, wie beispielsweise einer wäßrigen Nitrat-Lösung, einer Dinitrodiamminnitrat-Lösung und einer wäßrigen Chlorid-Lösung. Konkreter wird eine Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung, eine Platinchloridsalz-Lösung oder eine vierwertige Platinammin-Lösung als Platinsalz-Lösung verwendet, eine wäßrige Palladiumnitrat-Lösung, eine Dinitrodiamminpalladiumnitrat-Lösung oder eine vierwertige Palladiumamminnitrat-Lösung wird als Palladiumsalz-Lösung eingesetzt oder eine Rhodiumnitrat-Lösung oder eine Rhodiumchlorid-Lösung wird als Rhodiumsalz-Lösung verwendet und vorzugsweise wird die Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung eingesetzt. Diese Salzlösung enthält vorzugsweise etwa 1 bis 20 Gewichtsprozent des Salzes.

Die anschließende Oxidation des erhaltenen Copräzipitats wird durch Trocknen des Copräzipitats unter vermindertem Druck mit einem Vakuumtrockner oder dergleichen, weiteres Trocknen der Substanz, vorzugsweise bei etwa 50 bis 200°C für etwa 1 bis 48 Stunden, zwecks Erhalt einer trockenen Substanz und Glühens der erhaltenen trockenen Substanz bei etwa 350 bis 1000°C, vorzugsweise etwa 400 bis 700°C, für etwa 1 bis 12 Stunden, vorzugsweise etwa 2 bis 4 Stunden, durchgeführt.

Das erfindungsgemäße wärmebeständige Oxid, das weiter ein Edelmetall enthält und auf die obige Art und Weise erhalten wurde, kann vorzugsweise auf einen Katalysator für die Reinigung von Auspuffgasen in einer Oxidations-Reduktions-Atmosphäre, in der die Gaszusammensetzung fluktuiert, unter einer hohen Temperatur angewendet werden, beispielsweise auf Grund der Sauerstoff-Speicherkapazität von Ceroxid und der ausgezeichneten katalytischen Aktivität des Edelmetalls.

Beispiele

Beispiel 1

51,2 g (0,136 Mol) Cerisopropanolat, 8,5 g (0,026 Mol) Zirkoniumisopropanolat und 2,4 g (0,009 Mol) Yttriumisopropanolat wurden in einen 500 ml-Rundkolben eingeführt, gerührt und unter Zusatz von 20 ml Toluol gelöst, wodurch eine gemischte Alkoholat-Lösung hergestellt wurde. Weiter wurden 600 ml Wasser in einen anderen 1 l-Rundkolben gegeben und gerührt, wobei die gemischte Alkoholat-Lösung etwa 10 Minuten lang in dieses Wasser eingetropft wurde, was zu einer großen Menge an weißem Niederschlag führte. Darauf wurde die Mischung erwärmt, um den größten Teil des Lösungsmittels abdestillieren, wodurch man eine in der Aufschlammung dispergierte Substanz aus $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,15}\text{Y}_{0,05}$ -Oxid-Vorstufe erhielt.

Darauf wurden 0,604 g Dinitrodiamminplatinnitrat-

Lösung (Platingehalt: 4,569 Gewichtsprozent) in 20 ml Wasser gelöst, die in der Aufschlammung dispergierte Substanz aus $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,15}\text{Y}_{0,05}$ -Oxid-Vorstufe wurde dieser Lösung zugesetzt, die Mischung wurde gerührt und gemischt und darauf wurde das Wasser unter vermindertem Druck abdestilliert, wodurch man eine weiße viskose $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,15}\text{Y}_{0,05}$ -Oxid/Pt-Vorstufe erhielt.

Diese $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,15}\text{Y}_{0,05}$ -Oxid/Pt-Vorstufe wurde unter Ventilation 24 Stunden bei 60°C getrocknet und daraufhin 3 Stunden in einem elektrischen Ofen bei 450°C gegläht, wodurch man das wärmebeständige Oxid 1 als gelbstichig weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,80}\text{Zr}_{0,15}\text{Y}_{0,05}$ -Oxid/Pt erhielt.

Proben des erhaltenen wärmebeständigen Oxids 1 wurden 2 Stunden bei Temperaturen von 800°C, 900°C bzw. 1000°C mit Wiederholung einer reduzierenden Atmosphäre, einer inaktiven Atmosphäre und einer oxidierenden Atmosphäre gealtert, wie in Tabelle 3 gezeigt.

Darauf wurden die Proben des wärmebeständigen Oxids 1, die bei den entsprechenden Temperaturen gealtert worden waren, einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität und einer Messung der spezifischen Oberflächen (BET-Verfahren) unterzogen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Tabelle 2 zeigt die Änderungen der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer nicht gealterten ursprünglichen Probe und der bei 1000°C gealterten Probe.

Die Sauerstoff-Speicherkapazität wurde wie folgt beurteilt:

Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität (OSC)

Etwa 20 mg des pulverförmigen wärmebeständigen Oxids 1 wurden als Probe gesammelt, Gewichtsänderungen wurden mit einer Thermowaage mit den in Tabelle 4 gezeigten eingestellten Bedingungen gemessen und die Gewichtsänderung zwischen den Stufen 8 und 10 wurde als die Menge an eingeschlossenem und freigesetztem Sauerstoff abgeschätzt und als Zahl der Mole in 1 Mol der Probe ausgedrückt.

Die Gasströmungsrates bei dieser Messung wurde auf 40 l/Min. eingestellt, was im wesentlichen ähnlich der tatsächlichen Strömungsgeschwindigkeit von Auspuffgasen ist.

Beispiel 2

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 35,4 g (0,111 Mol) Cerethanolat, 13,4 g (0,051 Mol) Zirkoniumethanolat und 1,9 g (0,009 Mol) Yttriumethanolat als Alkoxid eingesetzt wurden und 0,569 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 2 als gelbstichiges weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,65}\text{Zr}_{0,30}\text{Y}_{0,05}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Eine Probe dieses wärmebeständigen Oxids 2 wurde 2 Stunden bei einer Temperatur von 1000°C mit Wiederholung einer reduzierenden Atmosphäre, einer inaktiven Atmosphäre und einer oxidierenden Atmosphäre unter Bedingungen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 gealtert. Darauf wurden die nicht gealterte ursprüngliche Probe und die gealterte Probe des wärmebeständigen Oxids 2 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität unterzogen, um die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen der nicht gealterten ursprünglichen Probe und der bei 1000°C gealterten Pro-

be zu untersuchen. Tabelle 2 zeigt ebenfalls die Ergebnisse.

Beispiel 3

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 32,7 g (0,102 Mol) Cerethanolat, 13,9 g (0,051 Mol) Zirkoniummethanolat und 3,8 g (0,017 Mol) Yttriummethanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,505 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 3 als gelbstichiges weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,60}\text{Zr}_{0,30}\text{Y}_{0,10}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Proben dieses wärmebeständigen Oxids 3 wurden bei Temperaturen von 800°C, 900°C bzw. 1000°C gealtert und daraufhin einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität und der spezifischen Oberflächen unterzogen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Tabelle 2 zeigt die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer nicht gealterten ursprünglichen Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 3.

Beispiel 4

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 36,8 g (0,085 Mol) Cerbutanolat, 26,1 g (0,068 Mol) Zirkoniumbutanolat und 5,2 g (0,017 Mol) Yttriumbutanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,545 g Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 4 als gelbstichiges weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,50}\text{Zr}_{0,40}\text{Y}_{0,10}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Eine Probe dieses wärmebeständigen Oxids 4 wurde bei einer Temperatur von 1000°C gealtert und daraufhin einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität unterzogen, um die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer ursprünglichen nicht gealterten Probe und der bei 1000°C gealterten Probe ähnlich wie in Beispiel 2 zu untersuchen. Tabelle 2 zeigt ebenfalls die Ergebnisse.

Beispiel 5

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 33,1 g (0,077 Mol) Cerbutanolat, 26,1 g (0,068 Mol) Zirkoniumbutanolat und 7,8 g (0,025 Mol) Yttriumbutanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,534 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 5 als gelbstichiges weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,45}\text{Zr}_{0,40}\text{Y}_{0,15}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Eine Probe dieses wärmebeständigen Oxids 5 wurde bei einer Temperatur von 1000°C gealtert und daraufhin ähnlich wie in Beispiel 2 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität unterzogen, um die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer ursprünglichen nicht gealterten Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 5 zu untersuchen. Tabelle 2 zeigt ebenfalls die Ergebnisse.

Beispiel 6

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 29,4 g (0,068

Mol) Cerbutanolat, 29,4 g (0,077 Mol) Zirkoniumbutanolat und 7,8 g (0,025 Mol) Yttriumbutanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,525 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 6 als gelbstichiges weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,40}\text{Zr}_{0,45}\text{Y}_{0,15}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Proben dieses wärmebeständigen Oxids 6 wurden bei Temperaturen von 800°C, 900°C bzw. 1000°C gealtert und daraufhin ähnlich wie in Beispiel 1 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität und der spezifischen Oberflächen unterzogen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Tabelle 2 zeigt die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer ursprünglichen nicht gealterten Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 6.

Beispiel 7

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 16,9 g (0,034 Mol) Cerethoxyethanolat, 45,7 g (0,102 Mol) Zirkoniummethoxyethanolat und 12,1 g (0,034 Mol) Yttriummethoxyethanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,488 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 7 als gelbstichiges weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,20}\text{Zr}_{0,60}\text{Y}_{0,20}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Proben dieses wärmebeständigen Oxids 7 wurden bei Temperaturen von 800°C, 900°C bzw. 1000°C gealtert und daraufhin ähnlich wie in Beispiel 1 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität und der spezifischen Oberflächen unterzogen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Tabelle 2 zeigt die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer ursprünglichen nicht gealterten Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 7.

Beispiel 8

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 5,5 g (0,017 Mol) Cerethanolat, 32,4 g (0,119 Mol) Zirkoniummethanolat und 7,6 g (0,034 Mol) Yttriummethanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,468 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 8 als gelbstichiges weißes Pulver mit der Zusammensetzung $\text{Ce}_{0,10}\text{Zr}_{0,70}\text{Y}_{0,20}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Eine Probe dieses wärmebeständigen Oxids 8 wurde bei einer Temperatur von 1000°C gealtert und daraufhin ähnlich wie in Beispiel 2 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität unterzogen, um die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer ursprünglichen nicht gealterten Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 8 zu untersuchen. Tabelle 2 zeigt ebenfalls die Ergebnisse.

Beispiel 9

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 3,5 g (0,009 Mol) Cerisopropanolat, 39,7 g (0,121 Mol) Zirkoniumisopropanolat und 12,0 g (0,045 Mol) Yttriumpropanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,460 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges

Oxid 9 als gelbstichiges weißes Pulver mit der Zusammensetzung $Ce_{0,05}Zr_{0,70}Y_{0,25}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Eine Probe dieses wärmebeständigen Oxids 9 wurde bei einer Temperatur von 1000°C gealtert und daraufhin ähnlich wie in Beispiel 2 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität unterzogen, um die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer ursprünglichen nicht gealterten Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 9 zu untersuchen. Tabelle 2 zeigt auch diese Ergebnisse.

Beispiel 10

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 33,8 g (0,068 Mol) Cerethoxyethanolat, 30,5 g (0,068 Mol) Zirkoniumethoxyethanolat und 13,8 g (0,034 Mol) Lanthanethoxyethanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,565 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 10 als gelbstichig weißes Pulver mit der Zusammensetzung $Ce_{0,40}Zr_{0,40}La_{0,20}$ -Oxid/Pt zu erhalten.

Proben dieses wärmebeständigen Oxids 10 wurden bei Temperaturen von 800°C, 900° bzw. 1000°C gealtert und daraufhin ähnlich wie in Beispiel 1 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität und der spezifischen Oberflächen unterzogen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Tabelle 2 zeigt die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer ursprünglichen nicht gealterten Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 10.

Vergleichsbeispiel 1

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß nur 73,5 g (0,170 Mol) Cerbutanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,641 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 11 als gelbstichig weißes Pulver mit der Zusammensetzung CeO_2 /Pt zu erhalten.

Proben dieses wärmebeständigen Oxids 11 wurden bei Temperaturen von 800°C, 900°C bzw. 1000°C gealtert und daraufhin ähnlich wie in Beispiel 1 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität und der spezifischen Oberflächen unterzogen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Tabelle 2 zeigt die Änderung der Sauerstoff-Speicherkapazität zwischen einer nicht gealterten ursprünglichen Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 11.

Vergleichsbeispiel 2

Operationen ähnlich denjenigen von Beispiel 1 wurden durchgeführt, mit der Ausnahme, daß 48,9 g (0,128 Mol) Zirkoniumbutanolat und 13,1 g (0,043 Mol) Yttriumbutanolat als Alkoholat eingesetzt wurden und 0,453 g einer Dinitrodiamminplatinnitrat-Lösung als Edelmetallsalz-Lösung verwendet wurden, um ein wärmebeständiges Oxid 12 als gelbstichig weißes Pulver mit der Zusammensetzung $Zr_{0,75}Y_{0,25}O_{1,875}$ /Pt zu erhalten.

Proben dieses wärmebeständigen Oxids 12 wurden bei Temperaturen von 800°C, 900°C bzw. 1000°C gealtert und daraufhin ähnlich wie in Beispiel 1 einer Beurteilung der Sauerstoff-Speicherkapazität und der spezifischen Oberflächen unterzogen. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse. Tabelle 2 zeigt die Änderung der Sauerstoff-

Speicherkapazität zwischen einer nicht gealterten ursprünglichen Probe und der bei 1000°C gealterten Probe des wärmebeständigen Oxids 12.

Aus Tabelle 1 ist ersichtlich, daß die Beispiele 1, 3, 6, 7 und 10 ihre Funktionen im Bereich von 800 bis 1000°C noch immer effektiv zeigten, obwohl die gealterten Proben im Vergleich zu den nicht gealterten ursprünglichen Proben eine verminderte Sauerstoff-Speicherkapazität aufwiesen.

Unter den hohen Temperaturen nahmen die spezifischen Oberflächen mit zunehmendem Anteil an Cer ab, während die maximalen Werte der Sauerstoff-Speicherkapazität im Bereich der Cer-Atomanteile von 0,6 (Beispiel 3) bis 0,4 (Beispiele 6 und 10) erzielt wurden. Somit ist ersichtlich, daß das erfindungsgemäße wärmebeständige Oxid unabhängig von der Verminderung der spezifischen Oberfläche eine ausgezeichnete Sauerstoff-Speicherkapazität aufweist.

Andererseits ist aus Tabelle 2 ersichtlich, daß in den Beispielen 5 bis 10 die gealterten Proben den nicht gealterten ursprünglichen Proben hinsichtlich der Sauerstoff-Speicherkapazität im wesentlichen äquivalent waren.

Insbesondere zeigte Beispiel 5 mit dem Cer-Atomanteil von 0,45 ($x - y = 0,55$) eine Änderungsrate von nur 11%, obwohl Beispiel 4 mit dem Cer-Atomanteil von 0,5 ($x - y = 0,50$) eine Änderungsrate von 36% zeigte, und ausgezeichnete Ergebnisse werden in allen Beispielen mit Cer-Atomanteilen nicht über 0,45 erhalten. Insbesondere in den Beispielen 7 bis 9 mit Cer-Atomanteilen von nicht mehr als 0,20 ($x - y = 0,80$) waren die gealterten Proben den nicht gealterten ursprünglichen Proben hinsichtlich Sauerstoff-Speicherkapazität absolut äquivalent oder überlegen.

Patentansprüche

1. Wärmebeständiges Oxid, ausgedrückt durch die folgende allgemeine Formel:



worin R ein Seltenerdmetall darstellt, z einen Sauerstoffmangel ausdrückt, x im Bereich von 0,15 bis 0,70 liegt, y im Bereich von 0,05 bis 0,25 liegt und $(x + y)$ im Bereich von 0,20 bis 0,95 liegt.

2. Wärmebeständiges Oxid nach Anspruch 1, in welchem x im Bereich von 0,40 bis 0,70 liegt, y im Bereich von 0,15 bis 0,25 liegt und $(x + y)$ im Bereich von 0,55 bis 0,95 liegt.

3. Wärmebeständiges Oxid nach irgendeinem der Ansprüche 1 und 2, in welchem x im Bereich von 0,60 bis 0,70 liegt, y im Bereich von 0,20 bis 0,25 liegt und $(x + y)$ im Bereich von 0,80 bis 0,95 liegt.

4. Wärmebeständiges Oxid nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 3, in welchem mindestens ein Teil des wärmebeständigen Oxids ein Kompositoxid und/oder eine feste Lösung ist.

5. Wärmebeständiges Oxid nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 4, in welchem das in der allgemeinen Formel des wärmebeständigen Oxids durch R dargestellte Seltenerdmetall Yttrium (Y) ist.

6. Wärmebeständiges Oxid nach irgendeinem der Ansprüche 1 bis 5, das weiter ein Edelmetall enthält.

7. Wärmebeständiges Oxid nach Anspruch 6, in welchem es sich bei dem Edelmetall um Platin (Pt) handelt.

8. Verwendung des wärmebeständigen Oxids nach
irgendeinem der Ansprüche 1 bis 7 als Katalysator
zur Reinigung von Auspuffgasen.

Hierzu 2 Seite(n) Zeichnungen

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -

Bsp. Nr. (Probe Nr.)	Zusammensetzung	Anfangs- stadium		800°C		900°C		1000 °C	
		OSC ¹	SSA ²	OSC	SSA	OSC	SSA	OSC	SSA
Bsp. 1 (1)	Ce _{0,80} Zr _{0,15} Y _{0,05} Oxid /Pt	78	141	21	43,8	17	31,2	16	19,2
Bsp. 3 (3)	Ce _{0,60} Zr _{0,30} Y _{0,10} Oxid /Pt	44	144	29	48,5	29	27,8	30	25,9
Bsp. 6 (6)	Ce _{0,40} Zr _{0,45} Y _{0,15} Oxid /Pt	34	146	26	50,3	24	44,0	31	35,3
Bsp. 7 (7)	Ce _{0,20} Zr _{0,60} Y _{0,20} Oxid /Pt	18	145	19	47,3	19	44,2	20	36,3
Bsp. 10 (10)	Ce _{0,40} Zr _{0,40} La _{0,20} Oxid /Pt	28	136	24	45,7	25	38,8	24	32,1
Vgl.-Bsp.1 (11)	CeO ₂ /Pt	87	87,4	9	22,2	2	12,3	0	9,5
Vgl.-Bsp.2 (12)	Zr _{0,75} Y _{0,25} O _{1,875} /Pt	0	148	0	56,1	0	44,5	0	33,1

¹OSC-Meßbedingungen (Messung bei 500°C, Einheit: 1/1000 Mol · O₂/Mol · Oxid)

²SSA Spezifische Oberfläche (BET-Verfahren)

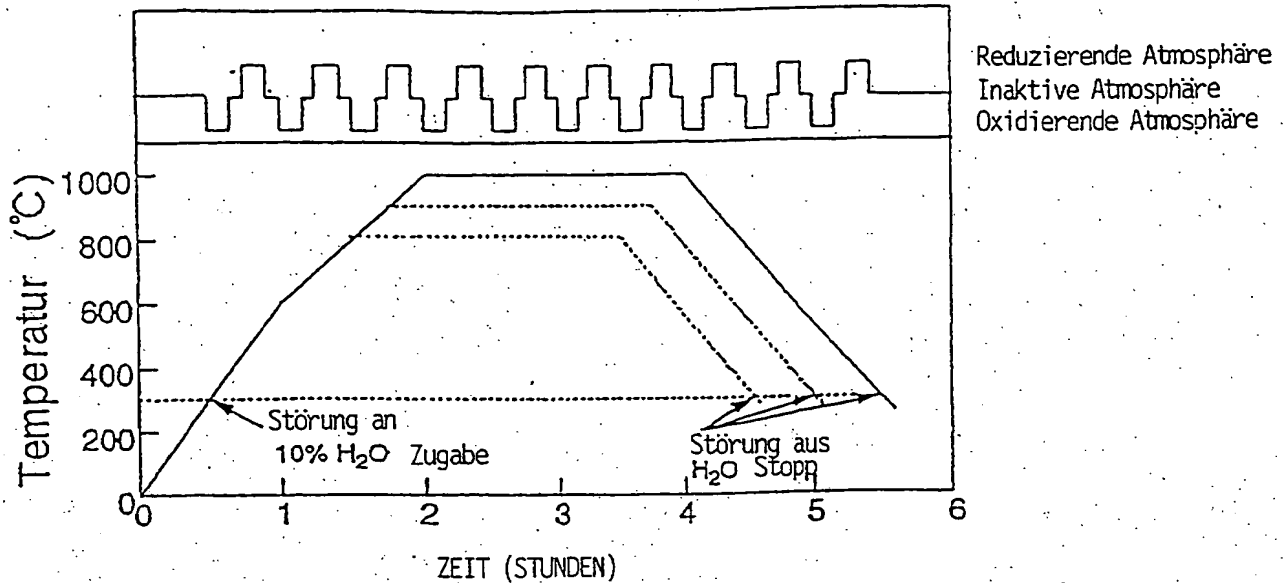
T a b e l l e 1

Bsp. Nr. (Probe Nr.)	Zusammensetzung	Ursprüngliche Probe	Bei 1000°C gealterte Probe	Änderungsrate (%) ¹
Bsp. 1 (1)	Ce _{0,80} Zr _{0,15} Y _{0,05} Oxid /Pt	78	16	79
Bsp. 2 (2)	Ce _{0,65} Zr _{0,30} Y _{0,05} Oxid /Pt	64	28	57
Bsp. 3 (3)	Ce _{0,60} Zr _{0,30} Y _{0,10} Oxid /Pt	44	30	32
Bsp. 4 (4)	Ce _{0,50} Zr _{0,40} Y _{0,10} Oxid /Pt	43	31	36
Bsp. 5 (5)	Ce _{0,45} Zr _{0,40} Y _{0,15} Oxid /Pt	39	32	11
Bsp. 6 (6)	Ce _{0,40} Zr _{0,45} Y _{0,15} Oxid /Pt	34	31	8
Bsp. 7 (7)	Ce _{0,20} Zr _{0,60} Y _{0,20} Oxid /Pt	18	20	10
Bsp. 8 (8)	Ce _{0,10} Zr _{0,70} Y _{0,20} Oxid /Pt	9	9	0
Bsp. 9 (9)	Ce _{0,05} Zr _{0,70} Y _{0,25} Oxid /Pt	4	4	0
Bsp. 10 (10)	Ce _{0,40} Zr _{0,40} La _{0,20} Oxid /Pt	28	24	14
Vgl.-Bsp.1 (11)	CeO ₂ /Pt	87	0	100
Vgl.-Bsp.2 (12)	Zr _{0,75} Y _{0,25} O _{1,875} /Pt	0	0	-

Messung bei 500°C, Einheit: 1/1000 Mol · O₂/Mol · Oxid

¹ Änderungsrate = (1 - gealterter Wert/ursprünglicher Wert) x 100%

T a b e l l e 2



Reduzierende Atmosphäre: H₂ 0,5%, CO 1,5% (Rest N₂)
 Inaktive Atmosphäre: CO₂ 0,8% (Rest N₂)
 Oxidierende Atmosphäre: O₂ 1,0% (Rest N₂)

Tabelle 3: Alterungsbedingungen

Stufe	Temperatur	Zeit	Atmosphäre
1	von Raum bis programmiert	20°C/min	50% O ₂ (Rest N ₂)
2	wie programmiert	15min	50% O ₂ (Rest N ₂)
3	wie programmiert	3min	N ₂
4	wie programmiert	7min	20% H ₂ (Rest N ₂)
5	wie programmiert	3min	N ₂
6	wie programmiert	7min	50% O ₂ (Rest N ₂)
7	wie programmiert	3min	N ₂
8	wie programmiert	7min	20% H ₂ (Rest N ₂)
9	wie programmiert	3min	N ₂
10	wie programmiert	7min	50% O ₂ (Rest N ₂)

Tabelle 4: Eingestellte Thermowaagen-Bedingungen